

氏 名	柴田 鉄平
学 位 の 種 類	博士 (理学)
学 位 記 番 号	第 5674 号
学位授与年月日	平成 23 年 6 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学 位 論 文 名	Development of “Sugar-Coated” N-Heterocyclic Carbene Complexes (糖修飾 N-複素環カルベン錯体の合成と構造)
論文審査委員	主査 教 授 木下 勇 副査 教 授 中沢 浩 副査 准教授 西岡 孝訓 副査 外部審査員 矢野 重信 (奈良女子大名誉教授、奈良先端大客員教授)

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、N-複素環カルベン(NHC)の側鎖に糖を導入した配位子を用い、その配位能や錯体の立体配置に与える影響といった基礎研究を行ったものである。NHC は安定な一重項カルベンであり、様々な金属イオンと安定な錯体を作る σ ドナー性の配位子として振る舞う。側鎖にキラルな置換基を導入したものは不斉配位子となるが、その研究は発展途上である。本研究は、嵩高いキラルな置換基であり、最も多量に存在するホモキラルな物質でもあるグルコースを側鎖に導入した配位子を他に先駆けて開発し、報告したものである。

本論文は、4 章で構成されている。第一章では、NHC 錯体及び配糖錯体の特徴を序論として述べた。第二章では、単座の糖修飾 NHC 配位子について述べた。最も単純な糖修飾 NHC 配位子前駆体、3-methyl-1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)imidazolium bromide ($[\beta$ -magiH]Br)の合成と、その銀錯体を用いたカルベントランスファー法により、種々の遷移金属錯体を合成した。これは糖修飾 NHC 錯体の初めての例である。また、3-benzyl-1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)imidazolium bromide ($[\beta$ -bagiH]Br)を合成し、そのニッケル錯体 $[\text{NiBr}_2(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \beta$ -magi, β -bagi)の構造、溶液内での二種類の平衡挙動を明らかにした。第二章では、キレート型糖修飾 NHC 配位子について述べた。

3-picolyl-1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl)imidazolium chloride ($[\alpha$ -pagiH]Cl)および 3-picolyl-1-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)imidazolium chloride ($[\beta$ -pagiH]Cl)を合成し、側鎖のグルコピラノシル基のアノマー異性が錯体の立体配置にどのような影響を及ぼすかを、金属イオン周りに不斉を持つハーフサンドイッチ型錯体 $[\text{MCp}^*\text{Cl}(\text{L})]\text{X}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{L} = \alpha$ -pagi, β -pagi, $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6$)を用いて検討した。 α -pagi 配位子を持つ錯体では *S* 体が、 β -pagi 配位子を持つ錯体では *R* 体が、それぞれ 9 : 1 程度のジアステレオ存在比で合成できることを明らかにした。これらの研究を通じ、糖修飾 NHC が錯体の立体規制において有用であることを示した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

申請者は、糖を金属錯体に導入するための新しい方法として、N-複素環カルベン (NHC) 配位子を用いる手法を開発するとともに、これを利用して糖の持つ立体化学によって金属錯体の金属中心まわりの立体配置を制御できることを明らかにしている。

臭化-3-メチル-1-(2,3,4,6-テトラ-*O*-アセチル- β -D-グルコピラノシル)イミダゾリウム($[\beta$ -magiH]Br)と臭化-3-ベンジル-1-(2,3,4,6-テトラ-*O*-アセチル- β -D-グルコピラノシル)イミダゾリウム ($[\beta$ -bagiH]Br)を NHC 配位子前駆体として用い、様々な糖修飾 NHC 錯体を合成している。その中のニッケル錯体 $[\text{NiBr}_2(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \beta$ -magi, β -bagi)について、X 線結晶構造解析により固体中では、配位子の回転による異性体が 1 種類しか見られないことを明らかにするとともに、各種分光光学測定法を用いて、溶液内での複数の異性体の挙動を詳細に調べ、糖を導入したことによって生じた異性体が関与する動的挙動を明らかにしている。

また、側鎖のグルコピラノシル基のアノマー異性が金属錯体の立体配置にどのような影響を及ぼすかを検討するため、キレート型糖修飾 NHC 配位子前駆体、塩化 3-ピコリル-1-(2,3,4,6-テトラ-*O*-アセチル- β -D-グルコピラノシル)イミダゾリウムのアノマー異性体($[\alpha$ -pagiH]Cl, $[\beta$ -pagiH]Cl)を用いて金属イオン周りに不斉を持つハーフサンドイッチ型錯体 $[\text{MCp}^*\text{Cl}(\text{L})]\text{X}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{L} = \alpha$ -pagi, β -pagi, $\text{X} =$

Cl, PF₆)を合成している。 α -pagi 配位子を持つ錯体では *S* 体が、 β -pagi 配位子を持つ錯体では *R* 体が、それぞれ 9 : 1 程度のジアステレオ存在比で合成できることを各種分光光学測定法により明らかにしている。さらに、これらの錯体の異性化について詳細に検討を行い、異性化の機構が生成の機構と異なることを示し、錯体の生成時における糖の立体化学が重要であることを提案している。

以上のように本論文では、NHC 配位子を用いた金属錯体に糖を導入する新手法を提示し、グルコースユニットを導入した NHC 配位子を用いて、金属錯体の立体構造が制御できることを示した。これらの研究成果は、天然に大量に存在する光学活性物質である糖が、錯体触媒開発に利用できる可能性をもつことを示しただけでなく、金属含有医薬品の開発に新たな材料を提供できるものであり、博士（理学）の学位を授与するにふさわしいと審査した。